

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Саиджонова Бедила Мукимжоновича
на тему: «Направленный синтез и оптические свойства коллоидных
двумерных наноструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}(\text{ZnS})$ – перспективных
люминофоров белого света»
по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела»

Диссертационная работа Саиджонова Б.М. посвящена синтезу и детальному исследованию спектральных характеристик двумерных наночастиц халькогенидов кадмия с перестраиваемой полосой излучения и пониженными реабсорбционными потерями, а также установлению взаимосвязи оптических свойств получаемых наночастиц с параметрами их синтеза и особенностями структуры. Коллоидные двумерные наночастицы халькогенидов кадмия привлекают большой интерес благодаря высоким квантовым выходам излучения и отсутствию неоднородного спектрального уширения. Из-за квантования носителей заряда только в одном измерении и их атомарно-точным толщинам эти наночастицы характеризуются чрезвычайно узкими полосами излучения, большими сечениями поглощения и малыми временами жизни носителей заряда, что делает их перспективными кандидатами для дизайна светоизлучающих материалов.

Актуальность выбранной темы исследований обусловлена тем, что коллоидные квантовые наночастицы полупроводников могут использоваться в различных практических приложениях, включая солнечные батареи, фотодетекторы, а также светоизлучающие устройства. Современные технологии полупроводниковых светодиодов на квантовых наночастицах позволяют достигать значений световой отдачи, до двух раз превышающих эту характеристику традиционных источников света. Это дает возможность значительно повысить эффективность преобразования электроэнергии,

используемой для освещения. Двумерные полупроводниковые наноструктуры особенно привлекательны для создания осветительных приборов нового поколения, так как они обладают рядом уникальных свойств, среди которых наиболее ярким является возможность получения ансамблей наночастиц с практически монодисперсной толщиной, обеспечивающей предельно узкие полосы излучения.

Представленная диссертационная представляет собой научную работу общим объемом 150 страниц, в состав которой входят введение, обзор современной литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы и список литературы, включающий 219 ссылок. Работа содержит 63 рисунка и 8 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы, перечислены объекты исследования, представлена научная новизна работы, ее практическая значимость, степень достоверности и данные об апробации полученных результатов.

В литературном обзоре, состоящем из одиннадцати разделов,

- рассмотрены квантово-размерные эффекты и их влияние на оптоэлектронные свойства полупроводниковых материалов;
- описано разнообразие полупроводниковых наноструктур, получаемых методом коллоидного синтеза;
- представлены основные параметры объемных полупроводников CdSe и CdS.
- описаны методы получения высокооднородных наночастиц сферической формы и атомарно-точных двумерных наночастиц халькогенидов кадмия и их оптические свойства;
- изложены основные подходы к созданию светоизлучающих устройств на основе полупроводниковых наночастиц, а также основные факторы, определяющие световую эффективность излучения этих устройств;
- обоснован вывод об актуальности поставленной цели работы и сформулированы ее основные задачи.

В экспериментальной части представлен список материалов и реагентов, использованных в работе, описаны методики синтеза объектов исследования - двумерных наночастиц:

- CdSe с толщиной 2.5 и 3.5 монослоя (МС);
 - CdSe с толщиной 2.5 МС, легированных ионами меди;
 - градиентных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ толщиной 3.5 МС,
- методы приготовления однородных CdSe/Cd(Zn)S и градиентных гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$, композитов на основе двумерных наночастиц CdSe-CdS и полиметилметакрилата, а также - изготовление прототипов светодиодов.

Перечислены использованные в работе методы исследования:

- спектроскопия оптического поглощения;
- Рамановская спектроскопия;
- спектроскопия фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции;
- рентгеновская и электронная дифракция;
- масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;
- энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия;
- просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия.

В главе результаты и их обсуждение представлены данные по влиянию экспериментальных условий проведения синтеза двумерных наночастиц полупроводников на их спектральные характеристики. Среди многочисленных результатов, полученных в работе, в качестве наиболее интересных следует отметить следующие.

- Показана возможность генерации белого света с использованием двумерных наночастиц CdSe благодаря сочетанию полосы экситонного излучения с широкой полосой дефектного излучения. Спектр люминесценции наночастиц CdSe существенно зависит от температуры синтеза. При 120 °C образуются наночастицы CdSe с шириной 2,5 МС, спектр которых включает, как полосу экситонного излучения, так и широкую интенсивную полосу в

низкоэнергетической части спектра, обусловленную излучательной рекомбинацией носителей заряда через ловушечные состояния. Благодаря такому сочетанию полос излучения, координаты цветности наночастиц CdSe 2.5 МС расположены в области белого света диаграммы хроматичности. С повышением температуры вклад дефектной люминесценции значительно снижается, а при температуре 210°C она полностью подавляется.

- Установлено, что допирование наночастиц CdSe 2.5 МС ионами меди с разной концентрацией существенно влияет на форму спектра их люминесценции. Причем при содержании меди 0.05% наблюдается полное подавление полосы экситонного излучения наночастиц, а квантовый выход люминесценции достигает 90-95%.

- Предложена модель роста градиентных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, предполагающая, что центральные домены наночастиц, насыщенные селеном, формируются на начальной стадии синтеза, после чего следует рост внешних доменов, насыщенных серой. В таких наночастицах домены, насыщенные серой, действуют как экситонные «антенны», поглощая свет, а фотогенерированные носители зарядов переносятся к доменам, насыщенным селеном, где и происходит излучательная рекомбинация зарядов. В результате, образцы с высоким содержанием серы показывают хорошо разделенные спектры поглощения и излучения. Это позволяет контролировать перекрытие спектров поглощения и излучения градиентных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ за счет изменения их состава. При этом, для наночастиц состава $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ светоотдача составила 253 лм/Вт, что является рекордной характеристикой для светодиодов на коллоидных полупроводниковых наноструктурах.

- Показано, что в гетероструктурах $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ с градиентным составом полосы поглощения и излучения могут быть существенно разнесены благодаря тому, что длина волны излучения гетероструктур определяется составом материала ядра и толщиной оболочки. Изменение состава ядра и

толщины оболочки позволяет контролировать длину волны излучения в диапазоне 500 – 600 нм.

- Предложен метод, позволяющий варьировать спектральные свойства двумерных наночастиц CdSe без изменения их состава. Установлено, что введение наночастиц CdSe в матрицу полиметилметакрилата приводит к сильным длинноволновым сдвигам и разнесению полос в спектрах поглощения и излучения.

Таким образом, в работе получены очень интересные результаты по влиянию экспериментальных факторов, позволяющих целенаправленно управлять спектральными свойствами двумерных наночастиц полупроводников, и за счет этого достигать существенного повышения характеристик лабораторных образцов фотодиодов. Эти результаты открывают широкие возможности для разработки новых высоко эффективных светоизлучающих систем.

Между тем, по тексту диссертации имеются некоторые замечания.

- В подписях к рисункам, взятым из литературных источников, следует указывать соответствующую ссылку, несмотря на то, что по тексту такое указание имеется.
- На стр.14 в конце страницы имеется отнесение к рис.1, но на самом деле – это рис.3.
- На стр.54 в подписи к рис.28b, вероятно, один из этих типов - "ядро-корона", кроме того, отсутствуют подписи к рисункам 28c и 28d;
- Стр.55, рис.29: «Микрофотография ПЭМ гетероструктур CdSe/CdTe», вероятно, это рис 29c, а не «d»;
- На стр.82, рис.37c и 37d – делать выводы о характеристиках наночастиц по этим фотографиям сложно;
- На стр.92 – аналогичное замечание по рис.42c;
- Стр.113: «Из рис.50a следует, что...», вероятно, это рис. 53;
- Стр. 116: «Из рис.53b следует, что...», вероятно, это рис.54b;
- На стр. 124: «...с ростом оболочки (рис.57).», видимо, рис.59;

- На стр.130 вверху, на второй и третьей строках: ссылка на рис.61d, но, видимо, это рис.62d.

По тексту встречаются неудачные термины:

- в начале стр.15 слово «разнообразность» лучше заменить на «разнообразие»;
- в начале стр.17 слова «вдоль вытянутой» лучше заменить на «вдоль длинной оси»;
- в начале стр.50 (и далее в тексте) словосочетание «стоксовый сдвиг» лучше заменить на общепринятый «стоксов сдвиг»;
- в начале стр.65: «изолированными друг от друга на расстоянии 60 мк», вероятно, 60 мкм;
- на стр. 122 внизу страницы и 124 – неверно указан состав градиентной гетероструктуры $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$, должно быть $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$.

Однако указанные замечания не снижают высокой значимости проведенного исследования. Выполнена очень хорошая актуальная работа, получен целый ряд новых фундаментальных результатов, имеющих очевидную перспективу для реального практического применения. Надежность полученных данных подтверждается использованием целого комплекса современных экспериментальных методик. Выводы работы убедительны и хорошо обоснованы. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

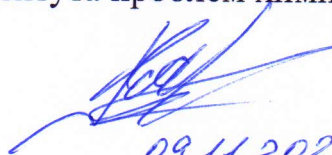
Таким образом, соискатель Саиджонов Бедил Мукимжонович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

И.о. заведующего Отделом нанوفотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики РАН

Бричкин Сергей Борисович



подпись

09.11.2021 Дата подписания